

DESEMPENHO DE DSSCs APRIMORADAS POR COMPÓSITOS DE TiO_2 MODIFICADOS COM ZnO/ZnS E rGO

THIAGO KURZ PEDRA¹; RAMON DADALTO CARVALHO²; CRISTIAN DIAS FERNANDES³; PEDRO LOVATO GOMES JARDIM⁴; MARIO LUCIO MOREIRA⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – thiagoopedraa@outlook.com

²Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais – ramondadaltocarvalho@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – cristiandf2003@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – pedro.lovato@ufpel.edu.br

⁵Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Inegavelmente, o TiO_2 tem sido extensivamente explorado para aplicações em DSSCs há várias décadas. Ao longo do tempo, demonstrou excelente desempenho, continuando a ser objeto de estudo e motivando a comunidade científica a aprimorar sua eficiência como fotoeletrodo (SINHA, et al., 2019). No entanto, os compostos de TiO_2 apresentam limitações na eficácia da captura e absorção de energia solar, bem como aspectos relacionados à recombinação entre pares elétron/lacuna.

Nesse contexto, alguns estudos também exploraram a hibridização de TiO_2 com ZnO e ZnS para aprimorar o desempenho de compósitos de $\text{TiO}_2/\text{ZnO/ZnS}$. Essa abordagem visa melhorar a capacidade fotovoltaica desses materiais quando aplicados como fotoeletródos em DSSCs. Além disso, a heteroestrutura ZnO/ZnS promove uma separação espacial entre elétrons e lacunas, sugerindo uma diminuição no processo de recombinação eletrônica (FERNANDES, et al., 2020). Ainda, estudos recentes vêm demonstrando a potencialidade do óxido de grafeno reduzido (rGO) quando aplicado em DSSCs, aumentando a condutividade do sistema e transferindo mais facilmente os elétrons para o circuito externo (PEDRA, et al., 2024).

Com base nessas ideias, este estudo visa demonstrar que o sistema $(\text{TiO}_2)_{0,9} + ((\text{ZnO/ZnS}) : x\%\text{rGO})_{0,1}$, para $x = 0, 0,5, 1,0$ e $2,0$, apresenta desempenho fotovoltaico superior em comparação ao TiO_2 puro sob condições específicas quando usado como fotoeletrodo em DSSCs.

2. METODOLOGIA

Inicialmente, para a obtenção da heteroestrutura ZnO/ZnS foi utilizado o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Através desta metodologia, os materiais foram sintetizados com menor tempo e temperatura em relação aos demais métodos de síntese, além de fornecer vantagens como maior homogeneização da temperatura e proporcionar melhores propriedades fotoluminescentes.

Para a montagem do dispositivo fotovoltaico, TiO_2 (P25) foi utilizado em uma proporção de massa de 9:1 com a heteroestrutura ZnO/ZnS:X\% rGO . O óxido de grafeno reduzido utilizado para execução desta pesquisa foi fornecido em parceria com o grupo de química de materiais (GQMate) da Universidade Federal de Santa Maria. A deposição do filme semicondutor foi realizada pela técnica de spin coating para garantir maior controle de espessura entre as diferentes amostras. Após a deposição, os filmes foram imersos no corante N-719, baseado em complexos de rutênio. Como contra-eletrodo das células foi utilizado uma solução

de álcool etílico e ácido cloroplático, e o componente responsável por completar o ciclo da célula, foi baseado no par iodeto/tri-iodeto com o eletrólito Z-150 da Solaronix.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura cristalina das amostras foi estudada através da difração de raios-X, os resultados podem ser observados na Figura 1 para as amostras TiO_2 , TZS e TZS:X% rGO. Para a amostra de TiO_2 (Fig 1. (a)) foi identificada a predominância da fase anatase com os picos de difração identificados pela ficha PDF 01-071-1167, correspondendo com uma estrutura tetragonal. Além disso, para as demais amostras foi observado a cristalização do ZnO em sua forma hexagonal wurtzita com ficha indexada PDF 00-003-0888. Ainda, foi identificada uma estrutura cúbica, associada ao ZnS em sua fase blenda de zinco, com alguns picos sobrepondo os planos do ZnO devido a proximidade dos ângulos de difração. A inserção da heteroestrutura ZnO/ZnS e do rGO não apresentou efeitos na estrutura cristalina do TiO_2 dentro do limite de detecção do difratômetro.

Através da espectroscopia Raman (Fig. 2) foram identificados os modos vibracionais característicos do TiO_2 , ZnO, ZnS e rGO nas amostras TZS e TZS:rGO. Na região espectral entre 1200 e 1800 cm^{-1} foi identificado a presença das bandas características relacionadas com o rGO. A primeira em 1338 cm^{-1} , conhecida como banda D está associada a defeitos estruturais no rGO, enquanto a segunda, em 1597 cm^{-1} , é a banda G, relacionada com as vibrações sp^2 dos átomos de carbono. A presença dessas bandas além de garantir a presença da matriz estrutura proposta, também fornece informações importantes a respeito da desordem e grafitização do material através do estudo da razão entre as intensidades das bandas (I_D/I_G).

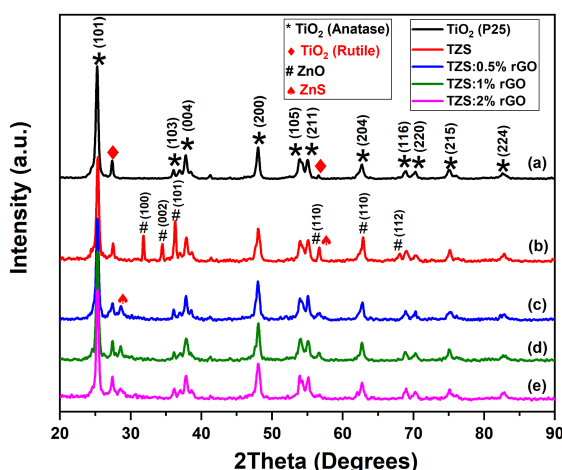


Figura 1: Difratoograma de Raios-X.

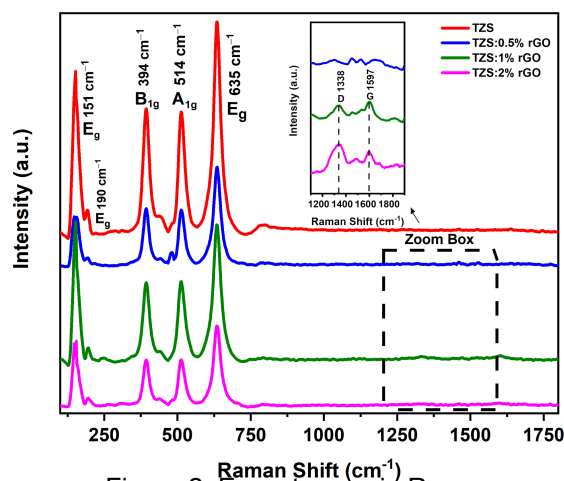


Figura 2: Espectroscopia Raman.

Para obter mais informações estruturais do material, a microscopia eletrônica de varredura foi executada para o estudo do tamanho e forma das partículas. Para a amostra TZS (Fig. 3 (A)) foi possível identificar aglomerados compostos por nanopartículas irregulares com diâmetro entre $15 - 40\text{ nm}$. Além disso, bastões hexagonais de ZnO foram observadas com diâmetro entre $400 - 700\text{ nm}$. É importante salientar que a medida do diâmetro dos bastões foi

realizada com a camada de ZnS e TiO_2 depositada sobre a superfície, refletindo uma representação do sistema ZnO/ZnS - TiO_2 .

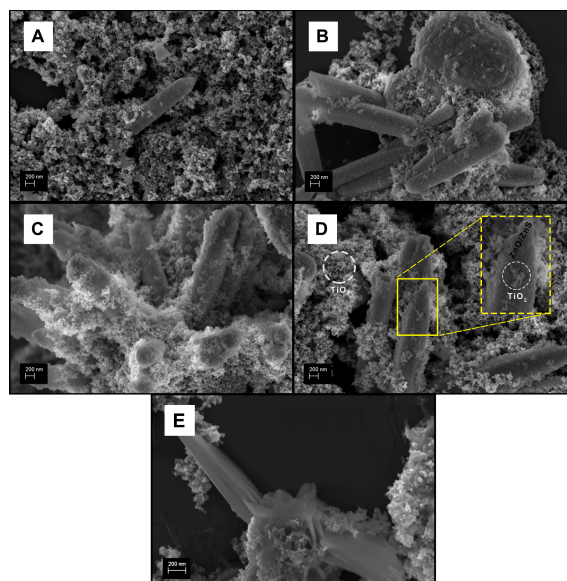


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura.

O espectro de fotoluminescência para as amostras está ilustrado na Figura 4. Através da análise é possível identificar um pico de luminescência centrado em 500 nm para o TiO_2 . Ainda, um blue shift é presente e aumenta com a quantidade de rGO inserida no sistema, indicando modificações na estrutura eletrônica e na dinâmica de recombinação do sistema. Na Figura 5, é possível observar uma estimativa para o band-gap das amostras, mesmo com a limitação do método de Kubelka-Munk para heteroestruturas, o resultado reflete um efetivo bandgap para o sistema completo e não o bandgap intrínseco para cada um dos compostos. Dessa forma, um bandgap de 2.9 eV foi obtido para o TiO_2 , de acordo com os estudos da literatura que estimam entre 2.9 - 3.1 eV. Além disso, a adição de ZnO/ZnS e rGO gerou uma diminuição no bandgap em valores muito próximos (2.8 eV). Entretanto, a influência do rGO fica evidente na estrutura através do aumento da intensidade na região de Urbach para as amostras com maiores quantidades de rGO.

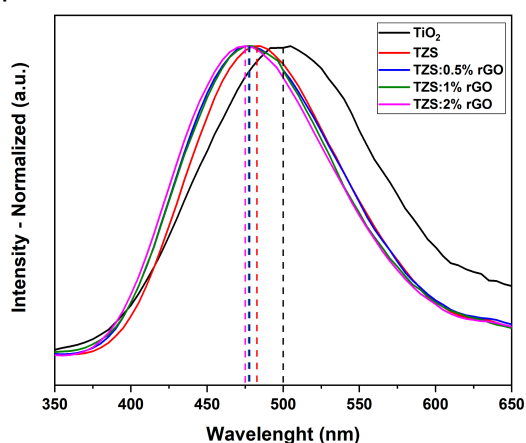


Figura 4: Espectro de fotoluminescência.

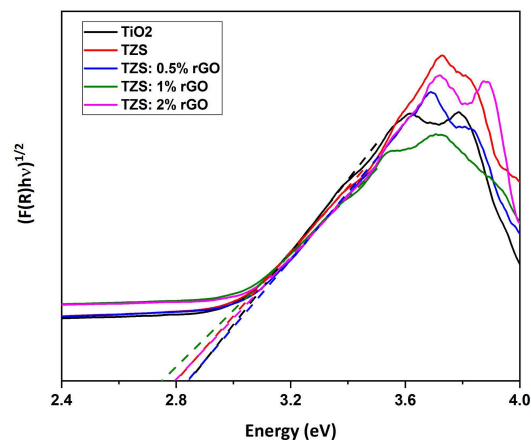


Figura 5: Estimativa para os bandgaps.

A Figura 6 demonstra o comportamento entre a densidade de corrente (J) e a fotovoltagem (V) do dispositivo fotovoltaico. Foi observado um aumento na densidade de corrente para todas as amostras que foram executadas

modificações na estrutura, com destaque para a amostra TZS:0.5% rGO. As amostras com menores concentrações de rGO demonstraram maior eficiência em virtude do excelente alinhamento entre as bandas de energia dos compostos, favorecendo a transferência de carga e minimizando a recombinação. Além disso, o rGO atua como um eficiente meio de transporte dos elétrons para o circuito externo. Entretanto, para maiores concentrações de rGO um comportamento inverso foi identificado, com o aumento significativo do rGO, a condutividade do sistema aumenta e os elétrons fotoexcitados são transferidos diretamente para o rGO, sem a passagem pelo ZnO/ZnS e TiO_2 , gerando um curto circuito na célula solar e diminuindo a performance do dispositivo. Para estes dispositivos a separação de cargas entre o ZnO/ZnS deixa de existir, fazendo com que a recombinação de carga possa ocorrer mais fácil

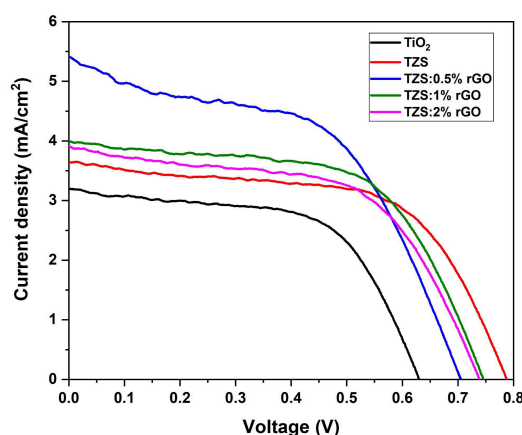


Figura 6: Curvas J-V para as amostras.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho explorou a influência do ZnO/ZnS e do óxido de grafeno reduzido (rGO) no desempenho fotovoltaico de um fotoeletrodo híbrido baseado em TiO_2 . A caracterização estrutural confirmou a formação bem-sucedida da heteroestrutura pretendida e seu efeito no comportamento óptico e eletrônico do material. Dentre as configurações estudadas, o dispositivo que incorporou 0,5% de rGO apresentou o melhor desempenho, sugerindo que uma baixa concentração de rGO garante um aumento equilibrado da condutividade elétrica e da separação de cargas, minimizando a recombinação. Este dispositivo obteve um aumento de 69% na J_{SC} e melhorou a eficiência de conversão de energia de 1,20% para 1,95% em comparação com o DSSC à base de TiO_2 , indicando um aumento de 62,5%.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SINHA, D. et al. ZnO and TiO_2 Nanostructures Dye sensitized Solar Photovoltaic Cell. **Materials Today: Proceedings**, v. 11, p. 782-788, 2019.

FERNANDES, C. D. et al. An investigation of the photovoltaic parameters of ZnS grown on ZnO(1011). **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 47, p. 20600–20609, 21 dez. 2020.

PEDRA, T. L. et al. Physical and Chemical Approaches of Photovoltaic Parameters in Dye-Sensitized Solar Cells to ZnO/ZnS:rGO-Based Photoelectrodes. **Applied Sciences**, v. 15, n. 201, 31 dez. 2024.